

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-066561

(43)Date of publication of application : 06.03.1990

(51)Int.Cl. G03G 9/09

(21)Application number : 63-216311

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 01.09.1988

(72)Inventor : SHIRASE AKIZO
TAKAHASHI JIRO
TAKAGIWA HIROYUKI

(54) COLOR TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve color developability and light resistance and to suppress the liberation of a pigment by incorporating a processed pigment obtd. by melting and kneading a pigment and resin for the pigment having a low average mol. wt. into a resin binder having a specified average mol. wt. or above.

CONSTITUTION: A processed pigment obtd. by melting and kneading a pigment and resin for the pigment is dispersed and incorporated into a resin binder having 100,000wt. average mol. wt. Mw. Since the processed pigment is obtd. as mentioned above, the dispersibility of the pigment in the resin binder is considerably improved, high color developability is ensured and the liberation of the pigment from toner particles is suppressed. The concentration of stress on the interface between the resin binder and the resin for the pigment is reduced because the resin binder itself is hardly crushed and the molecular chains of the resin binder and the resin for the pigment intertwist at the time of melting and kneading. Even when images are formed many times, the liberation of the pigment particles is suppressed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平2-66561

⑫ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)3月6日

G 03 G 8/09

7265-2H G 03 G 8/08 361

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用カラートナーおよびその製造方法

⑮ 特 願 昭63-216311

⑯ 出 願 昭63(1988)9月1日

⑰ 発 明 者	白 勢	明 三	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑱ 発 明 者	高 橋	次 朗	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑲ 発 明 者	高 際	裕 幸	東京都八王子市石川町2970番地	コニカ株式会社内
⑳ 出 願 人	コニカ株式会社		東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
㉑ 代 理 人	弁理士 大井 正彦			

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用カラートナーおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 顔料と顔料用樹脂とを溶解混練して得られる加工顔料がバインダー樹脂中に分散含有されており、

前記顔料用樹脂の重量平均分子量が前記バインダー樹脂の重量平均分子量よりも小さく、

前記バインダー樹脂の重量平均分子量が10万以上であることを特徴とする電子写真用カラートナー、

(2) 重量平均分子量 M_w が10万以上のバインダー樹脂と、顔料と顔料用樹脂とを溶解混練して得られる加工顔料と、その他必要に応じて用いられるトナー成分とを溶解混練し、粉砕し、分級することを特徴とする請求項1に記載の電子写真用カラートナーの製造方法、

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真用カラートナーおよびその製造方法に関する。

(技術的背景)

電子写真法においては、一般に、光導電性材料よりなる感光層を有する複合担持体(以下「感光体」ともいう。)の表面に、帯電、画像露光により静電潜像が形成され、次いでこの静電潜像が、着色粒子であるトナーによって現像され、得られたトナー像が通常は紙等の記録材に転写された後、定着されて可視画像が形成される。一方、転写後の感光体は、除電され、次いで転写されずに感光体上に残留したトナーがクリーニングされたうえ次の画像の形成に供される。

カラー画像の形成に用いられる電子写真用カラートナーは、一般に、バインダー樹脂中に各種の有色顔料または顔料を分散含有させて構成される。

しかし、顔料系のカラートナーは、発色性がよくて鮮明なカラー画像の形成が可能であるが、反面、耐光性が劣り直射光下に放置した際、変色、

特開平2-66561(2)

脱色してしまう問題がある。

また、顔料系のカラートナーは、耐光性は優れているが、反面、バインダー樹脂に対する顔料の分散性が低いため、発色性が劣り、またトナーの耐久性が劣る問題がある。

特に、バインダー樹脂の重量平均分子量 M_w が10万以下の場合には、トナーの被塗に依りトナー粒子から顔料が遊離しやすく、当該顔料によりキャリア、感光体の表面が汚染されて特性が劣化する問題が顕著となる。

このような事情から、バインダー樹脂に対する顔料の分散性を向上させる下記の技術が開示された。

(1) バインダー樹脂としてポリエステル樹脂（樹脂A）を用い、当該樹脂Aよりも高い分子量のポリエステル樹脂（樹脂B）により顔料をあらかじめ被覆し、この被覆された顔料を樹脂A中に分散含有させてカラートナーを得る技術（特開昭62-230755号公報参照）。

（発明が解決しようとする課題）

を形成することができる電子写真用カラートナーおよびその製造方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

上記目的を達成するため、本発明の電子写真用トナーは、顔料と顔料用樹脂とを溶融混練して得られる加工顔料がバインダー樹脂中に分散含有されており、前記顔料用樹脂の重量平均分子量が前記バインダー樹脂の重量平均分子量よりも小さく、前記バインダー樹脂の重量平均分子量が10万以上であることを特徴とする。

また、本発明の電子写真用トナーの製造方法は、前記重量平均分子量 M_w が10万以上のバインダー樹脂と、顔料と顔料用樹脂とを溶融混練して得られる加工顔料と、その他必要に応じて用いられるトナー成分とを溶融混練し、粉砕し、分級することを特徴とする。

（作用）

加工顔料が、顔料と顔料用樹脂とを溶融混練して得られるものであるため、加工顔料のバインダー樹脂に対する分散性が格段に向上する。従って、

上記技術(1)によれば、少量回の画像の形成においては、樹脂Aの重量平均分子量 M_w が10万以下の場合でも顔料単体の遊離による汚染は生じにくい。しかし、多数回にわたり画像を形成すると、樹脂Aと樹脂Bの界面での応力の集中により、樹脂A側の界面近傍が破壊され、樹脂Bで被覆された顔料がトナー粒子から遊離し、これがキャリア、感光体の表面を徐々に汚染し、クリーニング不良、カブリ、トナー飛散を生ずる問題がある。

これは、樹脂Aの重量平均分子量 M_w が樹脂Bの重量平均分子量 M_w より小さいためにトナーを溶融混練する際に樹脂Aの軟化温度では樹脂Bが軟化せず、その結果樹脂Aおよび樹脂Bの両者の界面には分子鎖のからみ合いは生じず、界面の強度が低くなるためであると予想される。

本発明は、以上の如き事情に基づいてなされたものであって、その目的は、発色性、耐光性に優れ、かつ多数回にわたり画像を形成する場合にもトナー粒子からの顔料の遊離が生ぜず、感光体等の汚染に起因する画像不良を伴わずに安定に画像

発色性が良く、かつトナー粒子からの顔料単体の遊離が生じにくい。

また、加工顔料と、重量平均分子量 M_w が10万以上のバインダー樹脂とを溶融混練することにより、バインダー樹脂自身が酸化するにいうえにさらに溶融混練時にバインダー樹脂と顔料用樹脂との分子鎖のからみ合いが生じ、そのためバインダー樹脂と顔料用樹脂との界面での応力の集中が軽減される。従って、多数回にわたり画像を形成する場合にもトナー粒子からの顔料および顔料用樹脂で被覆された顔料粒子の遊離が生じにくい。

これらの結果、感光体、キャリアの汚染が生じにくく、多数回にわたり画像を形成する場合にも、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良を伴わずに安定した発色性の良いカラー画像を形成することができる。

（発明の具体的な構成）

以下、本発明の構成を具体的に説明する。

本発明の電子写真用カラートナーは、基本的に、顔料と顔料用樹脂とを溶融混練して得られる

特開平2-66561(3)

加工原料が、重量平均分子量 M_w が10万以上のバインダー樹脂中に分散含有されてなる。

バインダー樹脂において、重量平均分子量 M_w が10万未満であると、バインダー樹脂自身が破壊されやすいために、トナー粒子からの顔料および顔料用樹脂で被覆された顔料粒子の遊離を十分に防止することが困難となり、感光体、キャリア等の表面が早期に汚染される。

ここで、重量平均分子量 M_w の値は、種々の方法により求めることができ、測定方法の相違によって若干の差があるが、本発明においては、下記の測定法に準じて求めたものと定数する。

すなわち、ゲル・パーミューション・クロマトグラフィ(GPC)によって以下に記す条件で重量平均分子量 M_w を測定する。温度40℃において、溶媒(テトラヒドロフラン)を毎分1.2mlの流速で流し、濃度0.2g/20mlのテトラヒドロフラン試料溶液を試料量として3ml注入し測定を行う。試料の分子量測定にあたっては、当該試料の含有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準

試料により作成された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。

なお、測定結果の信頼性は、上述の測定条件で行ったMBS 706ポリスチレン標準試料が、

$$\text{重量平均分子量 } M_w = 28.8 \times 10^4$$

となることにより確認することができる。

また、用いるGPCのカラムとしては、前記条件を満足するものであるならばいかなるカラムをば用いてもよい。具体的には、例えばTSK-GEL、GMH、(東洋曹達社製)等を用いることができる。

なお、溶媒および測定温度は記載した条件に限定されるものではなく適宜な条件に変更してもよい。

バインダー樹脂の具体例としては、特に限定されず種々の樹脂を用いることができる。具体的には、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン・アクリル系共重合体樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。これ

らの樹脂は組合せて用いてもよい。

バインダー樹脂としてのスチレン・アクリル系共重合体樹脂は、スチレン系単量体とアクリル系単量体との共重合体よりなる樹脂である。

スチレン系単量体の具体例としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*o*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等を挙げることができる。これらの単量体は単独で用いてもよいし、複数のものを組合せて用いてもよい。

アクリル系単量体の具体例としては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、

アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、その他を挙げることができる。これらの単量体は単独で用いてもよいし、複数のものを組合せて用いてもよい。

バインダー樹脂としてのポリエステル樹脂は、多価アルコール単量体と多価カルボン酸単量体との縮重合によって得られる。

多価アルコール単量体としては、例えばエチレ

特開平2-66561(4)

ングリコール、ジエナレングリコール、トリエナレングリコール、1, 2-アロビレングリコール、1, 3-アロビレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、ポリオキシプロパン(2, 21-3, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のジオール類、1, 4-ビス(ヒドロキメチル)シクロヘキサノール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類、その他の二価のアルコール単量体を挙げることができる。

以上のような二価の単量体のほか、さらに必要に応じて、三価以上の多価単量体を併用してもよい。三価以上の多価アルコール単量体としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサリテロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-ブタントリオ

ール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメタロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシノチルベンゼン、その他を挙げることができる。

また、多価カルボン酸単量体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバキン酸、マロン酸、これらの酸の無水物または低級アルキルエステル、リノレイン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量体を挙げることができる。

また、三価以上の多価カルボン酸単量体としては、例えば1, 2, 4-ペンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ペンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-オクタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタン

トリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、チトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8-オクタントラカルボン酸、エンボール三量体酸、これらの酸の無水物、その他を挙げることができる。

本発明に用いる加工顔料は、顔料と顔料用樹脂とを溶融混練して得られたものである。

顔料用樹脂としては、その重量平均分子量 M_w がバインダー樹脂の重量平均分子量 M_w より小さいことが必要である。顔料用樹脂の分子量 M_w がバインダー樹脂の分子量 M_w を超える場合には、溶融混練時に顔料用樹脂が軟化しにくくなり、顔料用樹脂とバインダー樹脂の分子鎖のからみ合いが生じないためにその界面の強度が低いものとなり、その結果、繰返して西像を形成するときに界面または界面近傍での破壊を生じ、顔料用樹脂で被覆された顔料粒子が遊離して透光体、キャリアを汚染するため、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良を引き起こすこととなる。

顔料用樹脂の具体例としては、特に限定されず種々の樹脂を用いることができる。具体的には、既述のバインダー樹脂と同様の樹脂、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系共重合体樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂は組合せて用いてもよい。

顔料としては、各種の顔料を用いることができる。具体的には例えば下記の如きものを挙げることができる。なお、下記の例示物質は、カラーインデックス第3版1971年版1975に記載されたC.I.名称番号、および/またはそれに該当する商品名の一例を示した。

(マゼンタ顔料)

C.I.ピグメントレッド5

(パーマネントカーミンD、ヘキストジャパン社製)

C.I.ピグメントレッド48:1

(スミカブリントレッドC、住友化学社製)

C.I.ピグメントレッド53:1

特開平2-66561(5)

(クロモフタールマゼンタ C、チバ・ガイギー社製)

C.1. ビグメントレッド 57:1

(スミカプリントカーミン 6 B C、住友化学社製)

C.1. ビグメントレッド 123

(カセセットレッド E-B、日本化薬社製)

C.1. ビグメントレッド 139

(カセセットレッド E-C R、日本化薬社製)

C.1. ビグメントレッド 144

(クロモフタールレッド B R N、チバ・ガイギー社製)

C.1. ビグメントレッド 149

(P V ファストレッド B、ヘキストジャパン社製)

C.1. ビグメントレッド 166

(クロモフタールスカーレット R、チバ・ガイギー社製)

C.1. ビグメントレッド 177

(クロモフタールレッド A 3 B、チバ・ガイギー社製)

C.1. ビグメントレッド 178

C.1. ビグメントイエロー 138

(パリオートルイエロー L O 9 B O R D、バسف社製)

C.1. ビグメントイエロー 93

(クロモフタールイエロー 3 C、チバ・ガイギー社製)

C.1. ビグメントイエロー 94

(クロモフタールイエロー 6 C、チバ・ガイギー社製)

また、イエロー顔料の好ましい市販品としては、

K E T-Yellow 401、K E T-Yellow 402、K E T-Yellow 403、K E T-Yellow 404、K E T-Yellow 405、K E T-Yellow 406 (以上、大日本インキ製) 等を挙げることができる。オレンジ

顔料の好ましい市販品としては、K E T-Orange 501 (大日本インキ製) 等を挙げることができる。

(グリーン顔料またはシアン顔料)

C.1. ビグメントグリーン 7

(クロモフタールグリーン C F、チバ・ガイギー社製)

(カセセットレッド E-C C、日本化薬社製)

C.1. ビグメントレッド 222

(クロモフタールレッドマゼンタ C、チバ・ガイギー社製)

また、マゼンタ顔料の好ましい市販品としては、K E T-Red 301、K E T-Red 302、K E T-Red 303、K E T-Red 304、K E T-Red 305、K E T-Red 306、K E T-Red 307、K E T-Red 308、K E T-Red 309 (以上、大日本インキ製) 等を挙げることができる。

(オレンジ顔料またはイエロー顔料)

C.1. ビグメントオレンジ 31

(クロモフタールオレンジ 4 R、チバ・ガイギー社製)

C.1. ビグメントオレンジ 43

(ホスタバームオレンジ C R、ヘキスト社製)

C.1. ビグメントイエロー 17

(ファストイエロー C B F N、住友化学社製)

C.1. ビグメントイエロー 14

(ベンジジンイエロー O T、デュポン社製)

C.1. ビグメントブルー 15:3

(カーマインブルー C N R-O、住友化学社製)

C.1. ビグメントブルー 60

(クロモフタールブルー A 9 R、チバ・ガイギー社製)

また、シアン顔料の好ましい市販品としては、

K E T-Blue 101、K E T-Blue 102、K E T-Blue 103、K E T-Blue 104、K E T-Blue 105、K E T-Blue 106、K E T-Blue 107 (以上、大日本インキ製) 等を挙げることができる。グリーン顔料の好ましい市販品としては、K E T-Green 201 (大日本インキ製) 等を挙げることができる。

これらの顔料は、単独で用いてもよいし、または2種以上のものを組合せて用いてもよい。

加工顔料において、顔料の割合は、顔料用樹脂100重量部に対して20~300重量部程度が好ましい。そして、カラートナーの全体における顔料の割合は、1~20重量%程度が好ましい。

加工顔料は、次のようにして製造することがで

特開平2-66561(6)

ある。すなわち、粒状または粉状の顔料用樹脂と、粒状または粉状の顔料とを混合し、加熱下で溶解成塊し、その後冷却し、粉碎し、もって粒状または粉状の加工顔料を得る。

バインダー樹脂に対する分散性をより高める観点から、加工顔料は 0.1~3 μm 程度の粒状または粉状の形態であることが好ましい。

その他必要に応じて用いられるトナー成分としては、例えば荷電制御剤、定着性向上剤等を挙げることができる。

荷電制御剤としては、カウートナーの発色性を阻害しないようにするため、無色または白色のものが好ましい。

定着性向上剤としては、例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、成膜または固形のポリフッ素ワックス、アミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フロロカーボン等を挙げることができる。

にシリカ微粒子が好ましい。

シリカ微粒子の市販品としては、例えばアエロジル R-972、アエロジル R-974、アエロジル R-805、アエロジル R-812 (以上、日本アエロジル社製) 等を挙げることができる。

無機微粒子の添加割合はトナーの 0.1~1 重量 % が好ましい。

本発明のカウートナーは、一成分系現像剤または二成分系現像剤のいずれのタイプにも適用することができる。

二成分系現像剤を構成する場合に組合せて用いられるキャリアとしては、特に限定されず、例えば磁性体粒子のみよりなる単独型キャリア、磁性体粒子の表面を樹脂により被覆してなる樹脂被覆キャリア、樹脂粒子中に磁性体が分散含有されてなる磁性体分散型キャリア等を挙げることができる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

次に、本発明のカウートナーの製造方法について説明する。

本発明においては、既述のバインダー樹脂と、既述の加工顔料と、その他必要に応じて用いられるトナー成分とを予備混合して各成分を均一に分散し、加熱下においてこれらを十分に溶解混練し、次いで冷却した後これらを粗粉砕し、さらに微粉砕し、そして分級することにより、所望の粒径分布のカウートナーを製造する。

カウートナーの粒径は、通常、5~20 μm 程度が好ましい。

また、カウートナーの流動性を改善するために、上記トナーにさらに無機微粒子を外部から添加混合してもよい。

所かる無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化セリウム、三酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、炭化ケイ素等の微粒子を挙げることができる。特

い。

〔実施例 1〕

＜バインダー樹脂の製造＞

・トリメリット酸	248 重量部
・テレフタル酸	143 重量部
・ビスフェノール A・プロピレンオキシド	350 重量部
・ビスフェノール A・エチレンオキシド	271 重量部

以上の単量体を用いて、数値平均分子量 M_n が 118,000 のポリエステル樹脂を合成した。これをバインダー樹脂 (I) とする。

＜顔料用樹脂の製造＞

上記バインダー樹脂 (I) と同様の単量体を用いて、数値平均分子量 M_n が 72,000 のポリエステル樹脂を合成した。これを顔料用樹脂 (II) とする。

＜加工顔料の製造＞

上記顔料用樹脂 (II) の 5 重量部と、マゼンタ顔料 (K E T-Red 309、大日本インキ製) 3 重量部とを溶解混練し、冷却後粉砕して、ほぼ 2 μm 以下

特開平2-66561(7)

の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(1)とする。

<トナーの製造>

- ・バインダー樹脂(1) 100 重量部
- ・加工顔料(1) 8 重量部
- ・ワックス(ビスコール 660 P, 三洋化成工業社製) 3 重量部

以上の物質を混合し、熔融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12 μ mの粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子(アエロジル R-972, 日本アエロジル社製)を 0.4重量%となる割合で添加混合してマゼンタのカラートナーを製造した。

(実施例2)

<加工顔料の製造>

実施例1の顔料用樹脂(1)の5重量部と、イエロー顔料(KET-Yellow 403, 大日本インキ製)3重量部とを熔融混練し、冷却後粉砕して、ほぼ2 μ m以下の粒状の加工顔料を製造した。これを加工

顔料(2)とする。

<トナーの製造>

- ・実施例1のバインダー樹脂(1) 100 重量部
- ・加工顔料(2) 8 重量部
- ・ワックス(ビスコール 660 P, 三洋化成工業社製) 3 重量部

以上の物質を混合し、熔融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12 μ mの粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子(アエロジル R-812, 日本アエロジル社製)を 0.4重量%となる割合で添加混合してイエローのカラートナーを製造した。

(実施例3)

<加工顔料の製造>

実施例1の顔料用樹脂(1)の5重量部と、シアン顔料(KET-Blue 105, 大日本インキ製)2重量部とを熔融混練し、冷却後粉砕して、ほぼ2 μ m以下の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(3)とする。

実施例1の顔料用樹脂(1)の5重量部と、マゼンタ顔料(KET-Red 307, 大日本インキ製)3重量部とを熔融混練し、冷却後粉砕して、ほぼ2 μ m以下の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(4)とする。

<トナーの製造>

- ・バインダー樹脂(2) 100 重量部
- ・加工顔料(4) 8 重量部
- ・ワックス(ビスコール 660 P, 三洋化成工業社製) 3 重量部

以上の物質を混合し、熔融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12 μ mの粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子(アエロジル R-974, 日本アエロジル社製)を 0.4重量%となる割合で添加混合してマゼンタのカラートナーを製造した。

(実施例4)

<顔料用樹脂の製造>

- ・スチレン 90 重量部

<トナーの製造>

- ・実施例1のバインダー樹脂(1) 100 重量部
- ・加工顔料(3) 7 重量部
- ・ワックス(ビスコール 660 P, 三洋化成工業社製) 3 重量部

以上の物質を混合し、熔融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12 μ mの粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子(アエロジル R-805, 日本アエロジル社製)を 0.4重量%となる割合で添加混合してシアンのカラートナーを製造した。

(実施例5)

<バインダー樹脂の製造>

- ・スチレン 72 重量部
- ・n-ブチルメタクリレート 18 重量部

以上の単量体を用いて、重量平均分子重Mwが152,000のスチレン・アクリル共重合体樹脂を合成した。これをバインダー樹脂(2)とする。

<加工顔料の製造>

特開平2-66561 (B)

・n-ブチルアクリレート 10 重量部

以上の単量体を用いて、重量平均分子量M_wが64,000のスチレン・アクリル共重合体樹脂を合成した。これを顔料用樹脂(2)とする。

＜加工顔料の製造＞

上記顔料用樹脂(2)の5重量部と、イエロー顔料(KET-Yellow 401, 大日本インキ(株)製) 3重量部とを溶融混練し、冷却後粉砕して、ばば2 μ m以下の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(5)とする。

＜トナーの製造＞

・実施例1のバインダー樹脂(1) 100 重量部
・加工顔料(5) 8 重量部
・ワックス(ビスコール 660 P, 三洋化成工業社製) 3 重量部

以上の物質を混合し、溶融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12 μ mの粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子(アエロジル R-972, 日本アエロジル社製)を 0.4重量%と

する。

＜顔料用樹脂の製造＞

実施例1の顔料用樹脂(1)と同様の単量体を用いて、重量平均分子量M_wが85,000、数平均分子量M_nが5,200のポリエステル樹脂を合成した。これを顔料用樹脂(3)とする。

＜加工顔料の製造＞

顔料用樹脂(3)の5重量部と、シアン顔料(KET-Blue 105, 大日本インキ(株)製) 2重量部とを溶融混練し、冷却後粉砕して、ばば2 μ m以下の粒状の加工顔料を製造した。これを加工顔料(6)とする。

＜トナーの製造＞

・バインダー樹脂(3) 100 重量部
・加工顔料(6) 7 重量部
・ワックス(ビスコール 660 P, 三洋化成工業社製) 3 重量部

以上の物質を混合し、溶融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12 μ mの粉末を得た。

なる割合で添加混合してイエローのカラートナーを製造した。

〔比較例1〕

・実施例1のバインダー樹脂(1) 100 重量部
・マゼンタ顔料(KET-Red 307, 大日本インキ(株)製) 3 重量部
・ワックス(ビスコール 660 P, 三洋化成工業社製) 3 重量部

以上の物質を混合し、溶融混練し、冷却した後、粗粉砕し、さらに微粉砕し、次いで分級して、平均粒径が12 μ mの粉末を得た。

さらに、この粉末に、シリカ微粒子(アエロジル R-972, 日本アエロジル社製)を 0.4重量%となる割合で添加混合してマゼンタのカラートナーを製造した。

〔比較例2〕

＜バインダー樹脂の製造＞

実施例1のバインダー樹脂(1)と同様の単量体を用いて、重量平均分子量M_wが7,200のポリエステル樹脂を合成した。これをバインダー樹脂(4)と

さらに、この粉末に、シリカ微粒子(アエロジル R-972, 日本アエロジル社製)を 0.1重量%となる割合で添加混合してシアンのカラートナーを製造した。

以上の各トナーの組成の概略を後記第1表に示す。

〔評価〕

(1) 顔料分散度

上記各実施例および比較例で得られたカラートナーについて、顔料の分散度を調べた。分散度の測定方法は、次のとおりである。

溶融混練後のトナー板をマイクロームを用いて薄片とし、この薄片を透過型光学顕微鏡で観察し、単位面積あたりの顔料凝集物の個数により分散度を判定する。

分散度の結果を後記第1表に示す。表中、○は分散度が十分なこと、△は分散度が若干劣るが実用レベルにあること、×は分散度が劣り実用的には問題のあることを要す。

(2) 5万回にわたるランニングテスト

特開平2-66561(8)

上記各実施例および比較例で得られた各カラートナーと、樹脂被覆キャリアとも、トナー濃度が5%となるように混合して各現像剤を調製し、電子写真複写機「U-Rix 2800」(コニカ製)を用いて連続5万回にわたりカラー画像を形成するランニングテストを行い、下記の項目について評価した。

上記樹脂被覆キャリアは、流動化ベッド装置を用いて、フュライト粒子(平均径150、日本鉄粉工業社製)の表面を、スチレン・メチルメタクリレート共重合体樹脂(60:40)により膜厚約1μmで被覆してなるキャリアである。このキャリアの重量平均粒径は80μmである。

〔評価項目〕

① 顔料の遊離に起因するカブリ

「テクラデンシトメーター」(コニカ製)を用いて、コピー画像の白地の相対濃度を測定して判定した。この際、各色に応じてその補色に相当する色のフィルターを用いて補正を行った。この濃度が通常0.01以下であれば実用上問題がない。

② 顔料の遊離に起因するトナー飛散

複写機内を目視により観察して汚染の有無を調べた。また、コピー画像を目視により観察してトナー飛散に起因する画像汚染の有無を調べた。

③ 顔料の遊離に起因するクリーニング不良

感光体の表面を目視により観察して、クリーニング不良に起因するフィリング現象の有無を調べた。

以上の結果を後記第2表に示す。

第1表(トナーの組成)

	バインダー樹脂	顔料用樹脂	顔料	ワックス	流動化剤
実施例1	ポリエステル樹脂 M _w = 118,000 100 重量部	ポリエステル樹脂 M _w = 72,000 5 重量部	KET-Red 309 (大日本インキ(株)製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-972 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
実施例2	ポリエステル樹脂 M _w = 118,000 100 重量部	ポリエステル樹脂 M _w = 72,000 5 重量部	KET-Yellow 403 (大日本インキ(株)製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-812 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
実施例3	ポリエステル樹脂 M _w = 118,000 100 重量部	ポリエステル樹脂 M _w = 72,000 5 重量部	KET-Blue 105 (大日本インキ(株)製) 2 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-805 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
実施例4	スチレン・アクリル 共重合体樹脂 M _w = 152,000 100 重量部	ポリエステル樹脂 M _w = 72,000 5 重量部	KET-Red 307 (大日本インキ(株)製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-974 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
実施例5	ポリエステル樹脂 M _w = 118,000 100 重量部	スチレン・アクリル 共重合体樹脂 M _w = 64,000 5 重量部	KET-Yellow 401 (大日本インキ(株)製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-972 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
比較例1	ポリエステル樹脂 M _w = 118,000 100 重量部	—	KET-Red 307 (大日本インキ(株)製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-972 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%
比較例2	ポリエステル樹脂 M _w = 7,200 100 重量部	ポリエステル樹脂 M _w = 85,000 5 重量部	KET-Blue 105 (大日本インキ(株)製) 3 重量部	ビスコール 660P (三洋化成工業社製) 3 重量部	アエロジルR-972 (日本アエロジル社製) 0.4 重量%

特開平2-66561 (10)

第 2 表 (評価)

	顔料の分散性	5 万回にわたるランニングテストの結果		
		顔料の遊離に起因するカブリ	顔料の遊離に起因するトナー飛散	顔料の遊離に起因するクリーニング不良
実施例 1 のトナー	○	50,000 回まで白地濃度が 0.01 以下	50,000 回まで発生せず	50,000 回まで発生せず
実施例 2 のトナー	○	50,000 回まで白地濃度が 0.01 以下	50,000 回まで発生せず	50,000 回まで発生せず
実施例 3 のトナー	○	50,000 回まで白地濃度が 0.01 以下	50,000 回まで発生せず	50,000 回まで発生せず
実施例 4 のトナー	○	50,000 回まで白地濃度が 0.01 以下	50,000 回まで発生せず	50,000 回まで発生せず
実施例 5 のトナー	○	50,000 回まで白地濃度が 0.01 以下	50,000 回まで発生せず	50,000 回まで発生せず
比較例 1 のトナー	×	4,000 回で白地濃度が 0.01 を超え、10,000 回で白地濃度が 0.02 となり、その後もカブリが増加した。	9,000 回で装置内の汚染が著しく発生した。 20,000 回で画像汚れが発生した。	15,000 回でクリーニング不良による感光体のフィルミング現象が発生した。
比較例 2 のトナー	△	15,000 回で白地濃度が 0.01 を超え、18,000 回で白地濃度が 0.02 となり、その後もカブリが徐々に増加した。	18,000 回で装置内の汚染が目立ち始めた。 20,000 回で若干の画像汚れが認められた。	20,000 回でクリーニング不良による感光体のフィルミング現象が発生した。

第 2 表の結果からも理解されるように、本発明のカラートナーによれば、顔料の分散性がきわめて良好であり、しかもバインダー樹脂自身が破壊されにくいので、トナー粒子からの顔料の遊離が生じにくく、従って、感光体、キャリアの汚染が生じにくく、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良を伴わずに、多数回にわたり安定にカラー画像を形成することができる。

これに対して、比較例 1 のカラートナーは、顔料とバインダー樹脂とを直接溶融混練したものであるため顔料の分散性が低く、そのためトナー粒子からの顔料の遊離が生じやすく、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良が早期に発生した。

また、比較例 2 のカラートナーは、バインダー樹脂の重量平均分子量 M_w が 10 万以下であり、かつバインダー樹脂の重量平均分子量 M_w が顔料用樹脂の重量平均分子量 M_w よりも小さいため、バインダー樹脂自身が破壊されやすく、そのためトナー粒子からの顔料の遊離が生じやすく、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良が早期に発生した。

(発明の効果)

以上詳細に説明したように、本発明の電子写真用カラートナーによれば、重量平均分子量 M_w が 10 万以上のバインダー樹脂と、顔料および上記バインダー樹脂よりは重量平均分子量 M_w の小さい顔料用樹脂を溶融混練して得られる加工顔料とを含有してなるので、発色性、耐光性に優れ、かつ顔料の遊離が生じにくいカラートナーが得られる。従って、多数回にわたりカラー画像を形成する場合にも、カブリ、トナー飛散、クリーニング不良を伴わずに安定したカラー画像を形成することができる。

そして、本発明の製造方法によれば、上記特定のバインダー樹脂と、上記加工顔料と、その他必要に応じて用いられるトナー成分とを溶融混練し、粉砕し、分級してカラートナーを製造するので、バインダー樹脂に対する顔料の分散性が格段に向上し、顔料の遊離が生じにくくて耐久性の優れたカラートナーを製造することができる。

代理人 弁理士 大井 正 彦

